

CLIPPEDIMAGE= JP404074705A

PAT-NO: JP404074705A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04074705 A

TITLE: SPHERICAL ALUMINUM NITRIDE AND PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE: March 10, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SATO, MIKIO

YOSHIDA, KAZUHISA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

LION CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02181247

APPL-DATE: July 9, 1990

INT-CL (IPC): C01B021/072;C04B035/58 ;C08K003/28

US-CL-CURRENT: 423/409,423/412

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject spherical aluminum nitride excellent in sphericity and useful as a filler for composite materials at a low cost by blending spherical alumina particles with a mixture of carbon powder and an organic compound as a carbon precursor and nitriding the resultant mixture under heating in an nitrogen atmosphere.

CONSTITUTION: The subject spherical aluminum nitride has an average particle size within a range of 7-300 μm and ≤ 1.5 ratio of the major axis to the minor axis and is obtained by the method mentioned below; Spherical alumina

particles or its precursor forming alumina particles at a high temperature and a mixture of carbon powder (A) and its precursor organic compound (B) forming carbon at a high temperature in a weight ratio of (A:B)=(1:0.1)-(1:0.8) are heated in a gas flow of nitrogen and/or ammonia for nitriding.

COPYRIGHT: (C)1992, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-74705

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月10日

C 01 B 21/072

1 0 4 G 7508-4G

C 04 B 35/58

V 8821-4G

// C 08 K 3/28

7167-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 球状窒化アルミニウム及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-181247

⑰ 出 願 平2(1990)7月9日

⑱ 発 明 者 佐 藤 幹 夫 東京都江東区住吉2-17-14

⑲ 発 明 者 吉 田 和 久 千葉県千葉市高浜3-5-6-406

⑳ 出 願 人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号

㉑ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外8名

明 細 書

1. 発明の名称 球状窒化アルミニウム及び
その製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 平均粒子径が7～300 μ mの範囲にあり、かつ長径と短径の比が1.5以下である球状窒化アルミニウム粒子。
- (2) 球状アルミナ粒子もしくは高温でアルミナ粒子を形成する球状アルミナ前駆体粒子と、カーボン粉末(B-1)及び高温でカーボンとなる有機物(B-2)との混合物であって、(B-1)/(B-2)の重量比が1/0.1～1/0.8の範囲にある該化合物を、窒素ガス及び/又は、アンモニアガス気流中で加熱窒化させることを特徴とする球状窒化アルミニウム粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、樹脂、ゴム、塗料、接着剤などの添加剤として好適な球状窒化アルミニウム粒子及びその製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

IC、パワートランジスタ等の電子部品の樹脂封止剤としては、高熱伝導性のものが要望されている。

このような材料の充填材としては、樹脂に高濃度で配合しても流動性(成形性)を低下させない球状の高熱伝導性無機粒子が要望されている。

窒化アルミニウムは熱伝導率が大い(320w/m)ため、この用途におけるニーズが高く、球状窒化アルミニウム製造に関し、各種の技術が開示されている。

例えば、特開昭59-13610号公報には、金属アルミニウムの加熱熔融体液滴を冷却固化させて球状粒子を得た後、これを流動しながら窒素気流中で加熱して窒化する方法が開示され、特開

昭63-256506号公報には、金属アルミニウム粉末をフッ素含有アンモニウム及びアルカリ土類金属フッ化物と混合し、この混合物を窒化性ガス雰囲気下で加熱する方法が開示されている。

しかしながら、これらの方法では、金属アルミニウムの窒化反応が発熱反応であるため、反応の制御が難しく、生成する粒子が融着して凝集する傾向が大きく、個々に球の形状の粒子を得ることが難しいという問題がある。また、金属アルミニウムの融点が660℃と低い為、窒化反応中に粒子内部の熔融アルミニウムが粒子外に飛び出し、表面に大きな穴のあいた中空状の窒化アルミニウム粒子になってしまう問題点がある。またこのようにして得られた粒子は、非常にもろく、指圧のみで壊れてしまうものである。例えば、上記粒子を有機ポリマーとの複合化樹脂組成物として使用しようすると、樹脂との混練時に粒子が壊れて微粒子となり、流動性（成形性）が中実の壊れない粒子と比較して低下する為、高充填化できないという問題がある。

また、該球状窒化アルミニウムの効率的で安価な製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、球状アルミナ粒子、もしくは、高温でアルミナ粒子を形成する球状のアルミナ前駆体粒子に、カーボン粉末及び高温でカーボンとなる有機物の特定比率の混合物を加えて混合した後、該混合物を窒素ガス及び／又はアンモニアガス中で加熱して窒化すると熱伝導性が高く、かつ、有機ポリマーとの複合材料用充填材として樹脂練込時に粒子の破壊が生じない緻密な構造を有する新規な球状窒化アルミニウム粒子、又は、表面が窒化されたアルミナ粒子を安価に、かつ容易に製造できるとの知見に基づいてなされたものである。

すなわち、本発明は、平均粒子径が7～300μmの範囲にあり、かつ長径と短径の比が1.5以下である球状窒化アルミニウム粒子を提供する。

本発明の球状窒化アルミニウムは、緻密な球状アルミナ粒子もしくは高温でアルミナ粒子を形成する球状アルミナ前駆体粒子と、カーボン粉末

一方、特開昭63-100004号公報には、トリアルキルアルミニウムとアンモニアとを反応させて、アルキルアルミニウムイミドを合成し、これを加熱して球状窒化アルミニウム粒子を調製する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、高価でかつ危険なアルキルアルミニウムを原料として用いなければならないという問題があり、また、合成した窒化アルミニウム前駆体（アルキルアルミニウムイミド）をさらに溶媒中や、アンモニア中で球状化処理を行わなければならない、得られる窒化アルミニウム粒子が高価になる問題がある。また、得られる粒子の粒子径が1μm以下と小さいため有機ポリマーとの複合化樹脂組成物として使用しようすると、流動性（成形性）が低く、高充填量とできないという問題点があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、球状性にすぐれるとともに、複合材料用充填材としてすぐれた新規な球状窒化アルミニウムを提供することを目的とする。本発明は、

(B-1) 及び高温でカーボンとなる有機物 (B-2) との混合物であって、(B-1)/(B-2) の重量比が1/0.1～1/0.8の範囲にある該化合物を、窒素ガス及び／又は、アンモニアガス気流中で加熱窒化させることを特徴とする球状窒化アルミニウム粒子の製造方法により極めて効率的かつ安価に製造することができる。

この方法において原料の球状アルミナ粒子 (A成分という) としては、 α 、 γ 、 θ 、 δ 、 η 等の結晶構造を持つものをあげることができ、これらの粒子は、公知の方法で調製することができる。粒子径が小さいと場合によっては凝集することがあるので、本発明では、平均粒径が7μm以上のものを使用するのが望ましく、好ましくは7～300μmである。つまり、粒子径が300μmをこえると、中心部まで効率よく窒化することが困難であり、高熱伝導性の粒子が得られないからである。また、中心部まで窒化した窒化アルミニウムを得るためには、粒子径が7～200μmのものをを用いるのが好ましい。生成する窒化アルミニ

ウムの粒子径は、原料として使用するアルミナの粒子径と大略同等であるので、使用目的に応じて適宜原料アルミナの粒子径を選択し、窒化反応に供すれば良い。

本発明においては、前記球状アルミナの代りに、高温でアルミナ粒子を形成する球状アルミナ前駆体（以下、球状アルミナ前駆体粒子という）を用いるのが好ましい。これは、該前駆体粒子を用いれば、球状アルミナ粒子の場合に比較して、表面の平滑な球状窒化アルミニウム、又は表面が窒化された球状アルミナ粒子を得ることが出来、また、還元窒化をより低温でかつ短時間で行えるからである。

該前駆体粒子としては、ペーナイトやギブサイト等の結晶質水酸化アルミニウムや、非晶質の水酸化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウムないしその他の含水アルミナの球状粒子をあげることができる。これらの粒子も、公知の方法で調製することができる。該前駆体の平均粒径も7 μ 以上が望ましく、好ましくは7～300 μ 、より好ま

しくは7～200 μ である。

本発明では、B成分として、カーボン（B-1）及び高温でカーボンとなる有機物（以下カーボン前駆体）（B-2）との1/0.1～1/0.8、好ましくは1/0.2～1/0.5混合物を使用することを特徴とする。

B-1成分として使用するカーボンとしては、カーボンブラックや粉末黒鉛等があげられるが、特に金属等の不純物の少ないものが好ましい。特に、微粒子であるECブラックやアセチレンブラック等が好ましい。これらの平均粒径は任意であるが、0.01～200 μ mのものを用いるのがよい。

又、B-2成分のカーボン前駆体としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フランフェノール樹脂等の合成樹脂低縮合物やピッチ、タール等の炭化水素化合物や、セルロース、ショ糖、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンなどの有機化合物があげられるが、加熱により液相をとることなく、固相のままないしは気相を経由

して炭素化する化合物が好ましい。特に、フェノール樹脂等の合成樹脂やセルロース、ポリフェニレンなどが好ましい。この場合も、特に金属等の不純物の少ないものが好ましい。使用するカーボン前駆体の平均粒径は任意であるが、0.05～200 μ mのものを用いるのがよい。

本発明において、B-1成分とB-2成分とを特定割合で併用することにより個々の球状窒化アルミニウム粒子の球状度を良くし、かつ個々の粒子の凝集を防ぐことができる。

尚、A成分とB成分との使用割合は任意とすることができるが、A/Bを1/0.1～1/2、好ましくは1/0.1～1/0.7とするのがよい。つまり、カーボン量が0.1未満では、表面に生成する窒化アルミニウムが僅かで、高熱伝導性を得られないからであり、又、2を越えると残留カーボン分の除去が困難となり、コスト的にも問題を生ずるからである。

前記A成分とB成分との混合方法としては、A成分がB成分中に均一に分散できるような方法で

あればいずれの方法でも良いが、分散媒を使用しA成分とB成分とをボールミル中で混合するのが好ましい。このような分散媒としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を例示できる。分散媒は、特に限定は無いが、カーボン前駆体が溶解しないものが、特に好ましい。

次に前記分散媒を除去するため常法によってA成分とB成分との混合物を乾燥する。

この乾燥体の窒化は、窒素及び/又は、アンモニアの気流中、1200～1900 $^{\circ}$ Cの条件下で行うのがよい。窒化温度が1200 $^{\circ}$ C以下では窒化反応が遅く又、1900 $^{\circ}$ C以上では粒子の形状を球状に保持できないからである。

上記窒化処理後の反応物は、反応条件によってはカーボンが残留しない場合もあるが、残留する場合には、酸化雰囲気において600～900 $^{\circ}$ Cで処理し、カーボンを除去するのがよい。これは、600 $^{\circ}$ C以下ではカーボンの除去に長時間を要し、

また、900℃以上では生成した窒化アルミニウムが酸化するからである。

以上の方法により、平均粒径が7～300μm、好ましくは7～200μmで長径と短径の比が1.5以下、好ましくは1.2以下で、かつ密度が3.0～3.5、好ましくは3.2～3.4の球状窒化アルミニウムが製造される。

この製造方法によれば、粒子の表面層のみが窒化アルミニウムである粒子から、粒子全体が窒化アルミニウムである粒子迄種々の性状の球状粒子を製造することが可能である。

従って、本発明において対象とする球状窒化アルミニウムには、球全体が窒化アルミニウムで形成されるものはもちろん、球の内部がアルミナであり表面が窒化アルミニウムであるものも含まれる。

本発明の新規球状窒化アルミニウムは、窒化アルミニウムの性質を生かした種々の用途、特に樹脂やゴム、接着剤、塗料などの複合材用の充填材として市広く用いることができる。

化アルミニウムが提供される。

次に実施例により本発明を説明する。

〔実施例〕

実施例1

球状アルミナ前駆体粒子として、含水アルミナ（平均粒径9μm：三菱鉱業セメント製MMR-B）100gとECブラック40g及び固体の有機化合物を所定量添加し、分散媒にメタノール400mlを加え、樹脂製ボールで1時間湿式混合した。メタノールを減圧下、80℃で除去後、カーボン製のルツボに充填し、3ℓ/minの窒素ガスを流通させながら、窒化反応を行って、球状窒化アルミニウム（本発明品1～4）を得た。尚、窒化反応は300℃/時間で昇温させた後、所定温度で所定時間保持して行なった。反応終了後、残留カーボンを取り除く為に、空気中で750℃、4時間加熱処理を行った。

この粉末のX線回折により(1)式から粉末の窒化アルミニウム化率（以下、AℓN化率という）を算出した。電子顕微鏡よりAℓN粒子の凝集度を

特に、本発明の球状窒化アルミニウムを樹脂に充填して熱伝導率が $5 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $8 \sim 17 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ の樹脂組成物とするのがよい。ここでマトリックスとなる樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド等の熱可塑性樹脂、またシリコンゴム、EPR、SBR等のゴム類があげられる。又、上記熱伝導率を達成するために、樹脂100重量部当り150～1000重量部、好ましくは200～900重量部添加するのがよい。このような樹脂組成物には、硬化促進剤や離型剤、シランカップリング剤等の樹脂添加剤をさらに添加することができる。該樹脂組成物は、半導体用封止剤や熱伝導性シート、熱伝導性接着剤、熱伝導性塗料などの用途に利用される。

〔発明の効果〕

本発明によれば、熱伝導性が高く、密な球状窒

(2)式から、また真球度を(3)式から求めた。また、粒子の比重は、アルキメデス法により測定した。

$$\text{AℓN化率}(\%) = \frac{\text{AℓN}(100)}{\text{AℓN}(100) + \alpha \text{Aℓ}_2\text{O}_3(113)} \times 100 \quad (1)$$

AℓN(100):AℓNの(100)面に由来する回折強度

$\alpha \text{Aℓ}_2\text{O}_3(113)$: $\alpha \text{Aℓ}_2\text{O}_3$ の(113)面に由来する回折強度

$$\text{凝集度}(\%) = \frac{\text{電顕視野中の凝集粒子の数}}{\text{電顕視野中の総粒子数}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{真球度} = \frac{\text{粒子の長径}(\mu\text{m})}{\text{粒子の短径}(\mu\text{m})} \quad (3)$$

さらに、オルソクレゾール型エポキシ樹脂（大日本インキ製N-665）100重量部、硬化剤にフェノールノボラック型樹脂（大日本インキ製TD-2131）55重量部、硬化促進剤にトリフェニルホスフィン（ケイアイ化成製PP-360）

1.5重量部に対してA₂N粒子を780重量部添加してラボプラストミルで混合した。得られた複合体を使用し、トランスファー成形機を用いて175℃におけるスパイラルフロー試験（流動性試験）を行なった。また、得られた複合体を175℃で硬化させて試験片を調製し、レーザーフラッシュ法を用いて熱伝導率の測定を行った。結果を表-1に示す。また、本発明品1の粒子の構造を示す電子顕微鏡写真を第1図に示す。

実施例2

原料に球状アルミナ粒子（昭和電工製、平均粒径10μm）を使用した以外は、実施例1と同様に行なって球状窒化アルミニウム（本発明品5及び6）を得た。結果を表-1に示す。

比較例1

カーボン前駆体を添加しない以外、実施例1と同様に行なって窒化アルミニウムを得た。結果を表-1に示す。

実施例3

球状アルミナとして昭和電工製CB-A20（平均粒径20μm）又はCB-A60（平均粒径60μm）を用い、ECブラック40g及びセルロース20gに分散媒としてメタノール400mlを加え、樹脂製ボールで1時間湿式混合した。メタノールを減圧下、80℃で除去後、カーボン製のルツボに充填し、3ℓ/minの窒素ガスを流通させながら、窒化反応を行って球状窒化アルミニウム（本発明品7～10）を得た。尚、窒化反応は300℃/時間で昇温させた後、所定温度で所定時間保持して行なった。反応終了後、残留カーボンを取り除く為に、空气中で750℃、4時間加熱処理を行った。

次に実施例1と同様にして球状窒化アルミニウムの性状及び樹脂に充填したときの特性を調べた。結果を表-2に示す。

比較例2

市販の不定形A₂O₃粉体を樹脂に対して930重量部混合した以外は、実施例3に準じて、その

比較例	本発明品						比較例
	1	2	3	4	5	6	1
原料	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ
	CB-A20	CB-A20	CB-A20	CB-A20	CB-A20	CB-A20	CB-A20
性状	平均粒径(μm)	10	10	10	10	10	10
	形状	球状	球状	球状	球状	球状	球状
物性値	熱伝導率(10 ⁻³ cal/cm・sec・℃)	1.1	1.2	1.1	1.0	1.1	1.6
	流動性試験(175℃)	<1	<1	<1	<1	<1	10
製造	窒化温度(℃)	100	100	80	50	100	100
	窒化時間(時間)	3.2	3.2	3.4	3.5	3.2	3.4
充填	樹脂	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ
	充填率(%)	70	65	75	75	57	65
試験	熱伝導率(10 ⁻³ cal/cm・sec・℃)	13	13	10	8	12	12
	流動性試験(175℃)	13	13	10	8	12	12

物性値を測定した。結果を表-2に示す。

比較例3

市販の不定形A₂N粉体について、実施例3に準じて、その物性値を測定した。結果を表-2に示す。

比較例4及び5

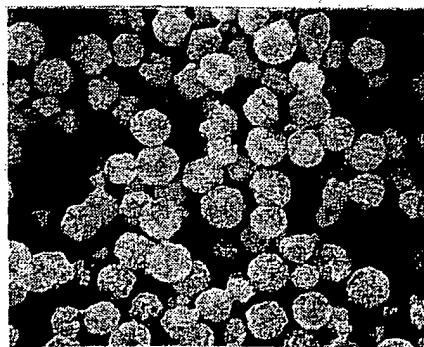
球状アルミナとして昭和電工製CB-A01（平均粒径1.5μm）又は住友化学製KHS（粒径2～4mm）を用い、実施例3に準じその物性値を測定した。結果を表-2に示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明品に係る球状窒化アルミニウム粒子の形状を示す電子顕微鏡写真(1500倍)である。

表 2

		本 発 明 品					比 較 例				
		7	8	9	10		2	3	4	5	
製 造 条 件	合成温度 時間	1700℃ 4時間	1700℃ 8時間	1550℃ 6時間	1400℃ 6時間		—	—	1700℃ 4時間	1700℃ 8時間	
	平均粒径 (μm)	20	60	20	20	20	20	23	1.5	2000~ 4000	
生 成 物 の 性 状	真密度	1.1	1.1	1.1	1.0	—	—	—	1.4	1.1	
	結晶度 (%)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	28	< 1	
	AlN化率 (%)	100	100	80	50	0	0	100	100	22	
	密度 (g/cm ³)	3.2	3.2	3.4	3.5	—	—	—	—	—	
充 填 層 の 特 性	20(1470)- (cm)	70	60	75	80	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
	熱伝導率 $\times 10^{-3}$ (cal/cm ² ・sec ² ・℃)	14	11	10	8	6	9	—	—	—	



第 1 図